




 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

 Anmeldenummer: **81102164.1**


 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 B 26/04**  
**C 09 B 44/00**


 Anmeldetag: **23.03.81**


 Priorität: **05.04.80 DE 3013272**


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.10.81 Patentblatt 81/41**

 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**


 Anmelder: **BAYER AG**  
**Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen**  
**D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)**

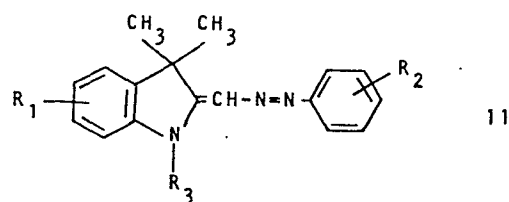
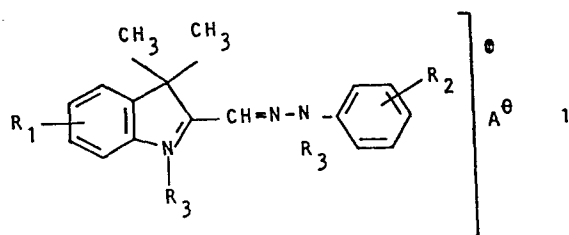
 Erfinder: **Gleinig, Harald, Dr.**  
**Eichholzer Weg 100**  
**D-5068 Odenthal(DE)**

 Erfinder: **Berger-Lohr, Bernd, Dr.**  
**Heymannstrasse 63**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

 Erfinder: **Breig, Kurt, Dr.**  
**Leopold-Gmelin-Strasse 80**  
**D-5000 Koeln 80(DE)**

 Verfahren zur Herstellung kationischer Farbstoffe.

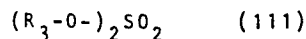
 Die Herstellung von kationischen Farbstoffen der allgemeinen Formel



worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die obengenannte Bedeutung haben,

mit Dialkylsulfaten der allgemeinen Formel



**EP 0 037 506 A1**

worin

R<sub>1</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro oder Halogen,

R<sub>2</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Phenylazo,

R<sub>3</sub> für C<sub>1</sub>-bis C<sub>3</sub>-Alkyl und

A<sup>θ</sup> für ein Anion stehen,

erfolgt durch Umsetzung von Azobasen der allgemeinen Formel

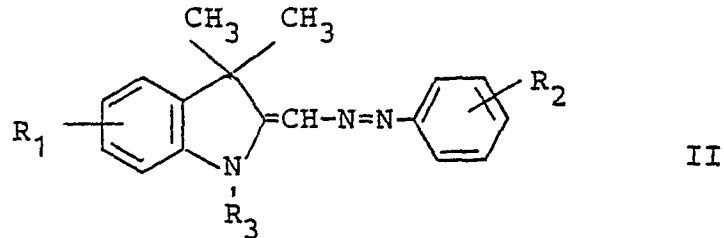
/...

worin

$R_3$  die obengenannte Bedeutung hat, in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Wasser, wobei das Gewichtsverhältnis von Azobase : Wasser 100 : 15 – 100 und das Molverhältnis Azobase : Dialkylsulfat 1 : 1,5 - 2,5 betragen, und gegebenenfalls durch Austausch des Alkylsulfat-Anions gegen ein anderes Anion.



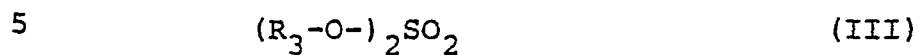
- 2 -



worin

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die obengenannte Bedeutung haben,

mit Dialkylsulfaten der allgemeinen Formel



worin

$R_3$  die obengenannte Bedeutung hat,

in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Wasser, wobei das Gewichtsverhältnis von  
 10 Azobase : Wasser 100 : 15 - 100 und das Molverhältnis  
 Azobase : Dialkylsulfat 1 : 1,5 - 2,5 betragen, und gegebenenfalls durch Austausch des Alkylsulfat-Anions gegen ein anderes Anion.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die schwer  
 15 vollständig quaternierbaren, schwachen Farbbasen II in rascher Reaktion quantitativ in die Farbstoffe I zu überführen.

Das Verfahren wird in der Regel in einem pH-Bereich von 6-10 unter Verwendung von säurebindenden Mitteln wie Soda, Magnesiumoxid oder Natronlauge bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C durchgeführt und erfordert  
5 nur sehr kurze Reaktionszeiten von ca. 30 Minuten bis ca. 1.5 Stunden.

Ein wesentliches Kriterium des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Verhältnis von Azobase : Wasser : Dialkylsulfat, das in den angegebenen Bereichen zu einer  
10 Schmelze führt.

Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von Azobase : Wasser ist 100 : 20 - 70, und das bevorzugte Molverhältnis von Azobase : Dialkylsulfat ist 1 : 1,5 - 2.

Eine besonders geeignete Ausführungsform des Verfahrens  
15 besteht darin, das Quaternierungsmittel vorzulegen - gegebenenfalls zusammen mit einem Teil eines säurebindenden Mittels - und die Azobase trocken oder als feuchte Paste mit dem Rest des säurebindenden Mittels anschließend einzutragen, wobei das Quaternierungs-  
20 mittel der Farbbase gleichzeitig als Lösungsmittel dient. Die entsprechende Menge Wasser wird bevorzugt zuletzt zugegeben.

In den Formeln wird unter Halogen vorzugsweise Chlor und Brom verstanden.

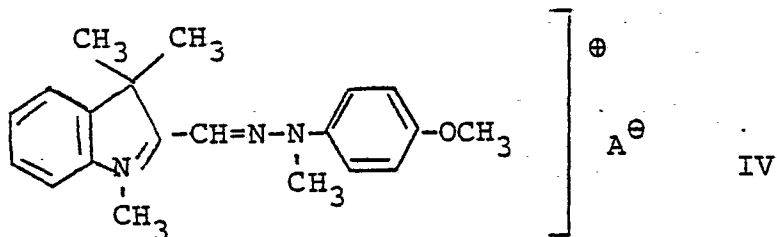
Bevorzugt stehen:

- R<sub>1</sub> für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,  
 R<sub>2</sub> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy  
 oder Phenylazo,  
 5 R<sub>3</sub> für Methyl oder Ethyl und  
 A<sup>⊖</sup> für Methosulfat, Ethosulfat, Chlorid, Sulfat,  
 Phosphat oder Acetat oder Gemische dieser Anionen.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren  
 zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I, worin

- 10 R<sub>1</sub> für Wasserstoff,  
 R<sub>2</sub> für Wasserstoff, Methoxy, Methyl oder Phenylazo,  
 R<sub>3</sub> für Methyl und  
 A<sup>⊖</sup> für die obengenannten Anionen stehen,

15 und insbesondere zur Herstellung des Farbstoffs der  
 Formel



Gegenüber bekannten wäßrigen Quaternierungsverfahren,  
 die mit einem größeren Gewichtsverhältnis von Wasser  
 : Azobase arbeiten, z.B. dem aus DE-OS 25 09 622 be-

kannten Verfahren, liegt der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß erheblich weniger Quaternierungsmittel bei quantitativem Umsatz benötigt wird.

5 Gegenüber wasserfreien Quaternierungsverfahren, z.B. dem aus DE-OS 28 25 296 bekannten Verfahren, benötigt man beim erfindungsgemäßen Verfahren erheblich kürzere Reaktionszeiten und erzielt außerdem vollständigere Umsetzungen.

10 Das bevorzugte Verfahren kann im einzelnen so durchgeführt werden, daß man z.B. Dialkylsulfat und einen Teil des säurebindenden Mittels vorlegt und eine Farbbase der allgemeinen Formel II, trocken oder gegebenenfalls als feuchte Paste, zusammen mit dem Rest des  
15 säurebindenden Mittels bei 50-65°C so einträgt, daß der pH-Wert nicht unter 7, vorzugsweise 7-9, abfällt. Die entsprechende Menge Wasser wird im Anschluß hieran zugegeben.

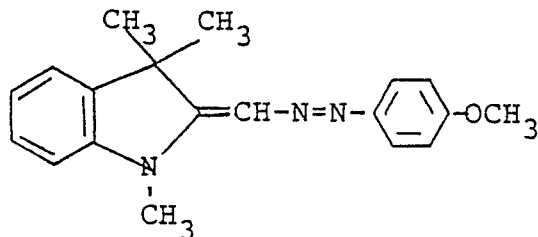
Anschließend steigert man die Temperatur zur quantitativen Umsetzung auf 65-100°C, wobei eine nahezu  
20 homogene Schmelze entsteht.

Das Reaktionsgemisch wird dann mit Säure, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure auf pH 1-7, vorzugsweise 3-6, gestellt, und beispielsweise in einem Vakuumschaufeltrockner oder Sprühtrockner  
25 zur Trockne eingedampft.


Das Verfahren liefert wertvolle kationische Hydrazon-Farbstoffe mit den handelsüblichen Echtheiten und klaren brillanten Farbtönen. Es hat den Vorteil, daß kein Abwasser anfällt.

Beispiel

In 252 g Dimethylsulfat und 10 g Soda werden bei 50-60°C  
307 g Farbbase der Formel

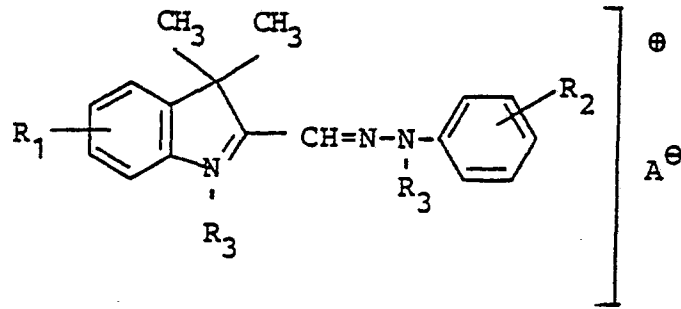


- 5 und simultan dazu 128 g Soda eingetragen. Nach Zugabe  
von 100 g Wasser steigert man die Temperatur auf ca.  
80°C und rührt ca. 30 Minuten nach bis dünnschicht-  
chromatographisch kein Ausgang mehr nachzuweisen ist.  
Gegebenenfalls gibt man weitere geringe Mengen Soda  
10 und Dimethylsulfat zu. Die Reaktionsschmelze wird  
dann mit Salzsäure auf pH 4-6 gebracht und im Vakuum-  
schaufeltrockner zur Trockne eingedampft. Es resul-  
tieren ca. 620 g Farbstoff der Formel IV mit dem ent-  
sprechenden Gehalt an Reaktionssalzen. Das Reaktions-  
15 produkt kann ohne weitere Reinigung zum Färben einge-  
setzt werden. Der Farbstoff färbt Polyacrylnitril in  
goldgelben Farbtönen.

Analog zu diesem Beispiel lassen sich auch die Farb-  
basen der allgemeinen Formel II, in der R<sub>1</sub> für Wasser-  
20 stoff, R<sub>2</sub> für Wasserstoff, p-CH<sub>3</sub> oder p-N=N-  
und R<sub>3</sub> für Methyl stehen, in die entsprechenden kati-  
onischen Farbstoffe überführen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kationischen Farbstoffen der allgemeinen Formel



5 worin

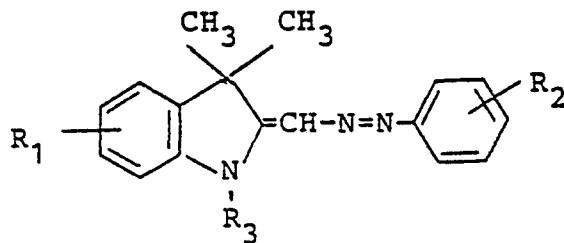
$R_1$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy, Nitro oder Halogen,

$R_2$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy, Halogen oder Phenylazo,

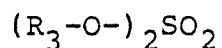
10  $R_3$  für  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkyl und

$A^\ominus$  für ein Anion stehen,

durch Umsetzung von Azobasen der allgemeinen Formel



mit Dialkylsulfaten der allgemeinen Formel



- 5 in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln  
und in Anwesenheit von Wasser und gegebenenfalls  
durch Austausch des Alkylsulfat-Anions gegen ein  
anderes Anion, dadurch gekennzeichnet, daß das  
Gewichtsverhältnis von Azobase : Wasser 100 : 15-100  
und das Molverhältnis Azobase : Dialkylsulfat  
1 : 1,5 - 2,5 betragen.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Gewichtsverhältnis von Azobase : Wasser  
100 : 20-70 und das Molverhältnis von Azobase  
: Dialkylsulfat 1 : 1,5 - 2 betragen.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man das Dialkylsulfat und ein säurebindendes  
Mittel vorlegt und die Azobase und weiteres säure-  
bindendes Mittel und anschließend Wasser zugibt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Azobase als feuchte Paste zugibt.
- 20 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Umsetzung bei pH-Werten von 6-10 durch-  
führt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Umsetzung bei 50-100°C während 30  
Minuten bis 1.5 Stunden durchführt.
- 5 7. Verfahren zur Herstellung von kationischen Farb-  
stoffen der Formel des Anspruchs 1, worin
- $R_1$  für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,  
 $R_2$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy,  
Ethoxy oder Phenylazo,  
 $R_3$  für Methyl oder Ethyl und
- 10  $A^\ominus$  für Methosulfat, Ethosulfat, Chlorid, Sulfat,  
Phosphat oder Acetat oder Gemische dieser  
Anionen stehen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 10, 8. September 1975, Seite 122, Nr. 81227t Columbus, Ohio, U.S.A. & JP - A - 75 17431 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 24-02-1975 * Zusammenfassung *	1	C 09 B 26/04 41/00
	GB - A - 1 544 290 (YORKSHIRE CHEMICALS) * Seite 1, Zeile 28 - Seite 2, Zeile 11; Beispiel 1 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	FR - A - 2 263 284 (DU PONT DE NEMOURS)		C 09 B 26/04 44/00
A	& DE - A - 2 509 622		
D	DE - A - 2 825 296 (BASF)		
DA			
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung
			A: technologischer Hintergrund
			O: nichtschriftliche Offenbarung
			P: Zwischenliteratur
			T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
			E: kollidierende Anmeldung
			D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
			L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13-07-1981	Prüfer DAUKSCH